

W 2173-01

**VAPOR-PHASE OXIDATION OF OLEFIN**

**Patent number:** JP59163335  
**Publication date:** 1984-09-14  
**Inventor:** IZUMI YUUSUKE  
**Applicant:** TOKUYAMA SODA KK  
**Classification:**  
**- international:** **B01J27/00; C07C45/34; C07C47/07; C07C49/04; C07C49/385; B01J27/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C49/00; (IPC1-7): B01J27/00; C07C45/34; C07C47/07; C07C49/04; C07C49/385**  
**- european:**  
**Application number:** JP19830037243 19830309  
**Priority number(s):** JP19830037243 19830309

Report a data error here

**Abstract of JP59163335**

**PURPOSE:** To produce acetaldehyde or ketones, by the vapor-phase oxidation of an olefin with O<sub>2</sub>, etc. in the presence of steam using a catalyst comprising a palladium salt containing activated carbon as a carrier and a vanadyl salt as a cocatalyst to promote the reoxidation of Pd.

**CONSTITUTION:** Acetaldehyde or a ketone is produced by the vapor-phase oxidation of an olefin with oxygen or oxygen-containing gas in the presence of steam. The reaction is carried out in the presence of a catalyst comprising a palladium salt such as palladium sulfate, palladium chloride, palladium acetate, and a vanadyl salt such as vanadyl sulfate, vanadyl nitrate, vanadyl oxalate, etc. supported on an activated carbon used as a carrier. The atomic ratio (V/Pd) of vanadyl salt to palladium is preferably 2-20. **EFFECT:** The catalyst has high activity to a  $\geq 4$ C olefin, and gives little by-products.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—163335

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和59年(1984)9月14日

C 07 C 47/07

7311—4H

45/34

発明の数 1

49/04

7824—4H

審査請求 未請求

49/385

7824—4H

// B 01 J 27/00

7059—4G

(全 4 頁)

## ⑭ オレフィン類の気相酸化方法

名古屋市天白区天白町平針城下  
2142番地

① 特 願 昭58—37243

① 出 願 人 徳山曹達株式会社

② 出 願 昭58(1983)3月9日

徳山市御影町1番1号

③ 発 明 者 泉有亮

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィン類の気相酸化方法

## 2. 特許請求の範囲

オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素または酸素含有気体によって気相酸化しアセトアルデヒドまたはケトン類を製造するに際し、触媒としてパラジウム塩およびバナジル塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用することを特徴とするオレフィン類の気相酸化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィン類の新規な気相酸化方法に関する。詳しくは、オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素または酸素含有気体によって気相酸化し、アセトアルデヒドまたはケトン類を製造するに際し、触媒としてパラジウム塩およびバナジル塩を活性炭に担持させた担体付触媒を使用するオレフィン類の気相酸化方法である。

従来、パラジウム塩を触媒としオレフィン類を水の存在下に酸素または酸素含有気体で酸化

してアセトアルデヒドまたはケトン類を製造する方法はワッカー法として公知である。例えば、塩化パラジウムおよび塩化銅を含む塩酸水溶液中でオレフィンを酸素または酸素含有気体で酸化すると、アセトアルデヒドまたはケトン類が得られる。しかしながら、この液相酸化方法は反応器の腐食や含塩素化合物の副生という点で問題があり工業的実施には種々の対策が必要であった。特に塩化パラジウム—塩化銅系の触媒を用いて炭素数4以上のオレフィンを酸化すると、対応するケトン以外に塩素化されたケトンなどの化合物を大量に副生するために、ワッカー法の工業的実施はエチレンとプロピレンの酸化に限定されている。したがって、装置の腐食が無く副生物が少なく生成物の分離精製が容易で、しかも広範囲のオレフィンに適用できる固体触媒の開発が望まれてきた。

例えば、工業化学雑誌73巻2165頁(1970年)では、活性炭担持パラジウム触媒が提案されているが、この触媒は炭素数4以上の

オレフィン類の酸化に対して活性が低く工業的実施には問題がある。また、ジャーナル オブ キャタリシス 30巻109頁(1973年)では、 $\alpha$ -アルミナにパラジウムと五酸化バナジウムを担持させた触媒が提案されているが、この触媒は炭素数4以上のオレフィンの酸化にはほとんど不活性である。

本発明者は、炭素数4以上のオレフィンに対しても高い活性を示し、副生物の生成が少ない、気相ワッカー触媒の設計を目標にして担体と助触媒成分の研究を重ねてきた。その結果、活性炭を担体とし、これにパラジウム塩とバナジル塩を担持させた触媒が上記の目標を達成できる高性能触媒となることを確認し、本発明を完成させるに至った。

本発明の最大の特徴は、担体として活性炭を使用することおよびパラジウムの再酸化を促進する助触媒成分としてバナジル塩を使用する点である。活性炭以外の担体およびバナジル塩以外のバナジウム化合物を助触媒成分として使用

しても本発明のような効果は全く得られない。

本発明の触媒担体として使用する活性炭は特に限定されず、公知のもの、市販のものをそのまま、好ましくは硝酸処理あるいは他の賦活処理を行って使用すればよい。また本発明の触媒成分として使用するパラジウム塩およびバナジル塩は特に限定されるものではなく、それぞれ公知のものを使用できる。好適に使用される代表的なパラジウム塩は、塩化パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム等である。炭素数3以上のオレフィンの酸化には一般に硫酸パラジウムを使用することが好ましい。また好適に使用される代表的なバナジル塩は硫酸バナジル、硝酸バナジル、シュウ酸バナジル等である。

本発明の触媒成分を担体に担持させる方法は特に限定されず公知の方法を採用することができる。一般に使用される方法は希硫酸または希塩酸などの酸性水溶液中に所定量のパラジウム塩およびバナジル塩を溶解させ、該水溶液中に

所定量の活性炭を加え、常温または100℃以下で必要時間、例えば数分〜数時間十分に攪拌しながら常圧または減圧下で水を蒸発させ、空気中または不活性気体中で乾燥すると本発明の触媒となる。

本発明の触媒において、活性炭に担持されるパラジウム塩およびバナジル塩の担持量は一般に限定できるものではないが、一般にはパラジウム塩の担持量はパラジウム金属に換算して活性炭の0.1〜5重量%とするのが好適であり、バナジル塩はパラジウムに対する原子比(V/Pd)で表示すると2〜20が好適である。

本発明の方法が対象とする反応は水蒸気の存在下にオレフィン類を酸素または酸素含有気体で気相酸化しアセトアルデヒドまたはケトン類を合成する反応であれば特に限定されない。最も一般的に応用される酸化反応は、エチレンからアセトアルデヒドの製造、プロピレンからアセトンの製造、1-ブテンまたは2-ブテンからメチルエチルケトンの製造、シクロヘキセン

からシクロヘキサノンの製造等である。本発明の方法は酸化されるオレフィンの物性によって低温から高温までの広い温度範囲の気相反応条件下で適用されるが、一般には100〜200℃、1〜20気圧で行う。オレフィン、酸素または酸素含有気体、および水蒸気からなる反応原料の組成も特に限定されないが、一般には酸素分圧を小さくし、燃焼限界の上限を保って反応を行う。

本発明を更に具体的に説明するために以下実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

市販活性炭（クラレケミカル社製、GC）を20～40メッシュに粉砕し、その10.0gを1N硫酸100mlに加え3時間還流下で加熱したのち、洗浄液がpH5.0になるまでイオン交換水で十分に洗浄し、60℃で15時間空気乾燥し触媒用担体とした。0.5N塩酸10mlに $9.4 \times 10^{-3}$ モルの塩化パラジウムを室温で溶解したのち、この溶液に上記乾燥活性炭2.0gを加え室温で5時間おだやかに攪拌して塩化パラジウムを完全に活性炭に吸着させ、ついで洗浄液がpH5.0になるまでイオン交換水で十分に洗浄した。イオン交換水10mlに $9.6 \times 10^{-4}$ モルの硫酸バナジルを溶解させた水溶液に、上記の塩化パラジウム担持活性炭を加えおだやかに攪拌しながら20mmHgの減圧下35℃で水分を蒸発除去し、60℃で15時間空気乾燥して担体付触媒を得た。このようにして得られた触媒2.0gを、内径1.5cm、長さ30cmのパイレックス製ガラス管の中央部に充填し、115℃で

水蒸気、エチレンおよび酸素をそれぞれ毎分41ml、10ml、および7mlで通じた。その結果は第1表に示す通りであった。副生成物はメチルエチルケトンであった。

さらに比較のため、塩化パラジウムのみを含有し硫酸バナジルを含まない触媒を前記と同様の操作で調製し、同様にエチレンの酸化反応を行ったところ、その結果は第2表に示す通りであった。副生成物はメチルエチルケトンであった。

第 1 表

反応経時（時間）	3	4	5	6	7	8	9
エチレン転化率（%）	34	40	37	33	39	35	37
アセトアルデヒド選択率（モル%）*	98	99	99	99	99	99	98

\* エチレン基準

第 2 表

反応経時（時間）	3	4	5	6	7
エチレン転化率（%）	19	17	13	11	11
アセトアルデヒド選択率（モル%）*	98	98	97	98	98

\* エチレン基準

## 実施例 2

7mlのイオン交換水に1N硫酸3.0ml、硫酸パラジウム $9.4 \times 10^{-3}$ モル、および硫酸バナジル $9.6 \times 10^{-4}$ モルを加えて室温で完全に溶解させたのち、この溶液に実施例1と同様の操作で得た乾燥活性炭担体2.0gを加えおだやかに攪拌しながら20mmHgの減圧下35℃で水分を蒸発除去し、60℃で15時間空気乾燥して担体付触媒を得た。このようにして得られた触媒2.0gを実施例1と同様の反応器に充填し、115℃で水蒸気、プロピレンおよび酸素をそれぞれ毎分41ml、10mlおよび7ml通じた。反応が定常になる3時間後のプロピレンの転化率は15%で、プロピレン基準のアセトンの選択率は97モル%であった。

さらに比較のため、硫酸バナジルを用いず前記と同様に操作して得られた触媒を使用して同様にプロピレンの酸化反応を行ったところ、反応が定常になる3時間後のプロピレンの転化率は6.0%でアセトンの選択率は97モル%であ

った。

### 実施例 3

実施例 2 と同様に操作して得られた硫酸パラジウムおよび硫酸バナジルを含有する触媒 2.0 g を実施例 1 と同様の反応器に充填し、115℃で水蒸気、1-ブテンおよび酸素をそれぞれ毎分 4 l ml、10 ml および 7 ml 通じた。反応が定常になる 3 時間後の 1-ブテンの転化率は 14% で、1-ブテン基準のメチルエチルケトンの選択率は 96 モル% であった。副生成物は第二ブチルアルコール、ピアセチル、酢酸およびアセトアルデヒドであった。

さらに比較のため、硫酸バナジルを用いずに実施例 2 と同様に操作して得られた触媒を使用して同様に 1-ブテンの酸化反応を行ったところ、反応が定常になる 3 時間後の 1-ブテンの転化率は 4.7% で、1-ブテン基準のメチルエチルケトンの選択率は 94% であった。副生成物はほとんど第二ブチルアルコールであった。

### 実施例 6

実施例 3 において硫酸バナジルの代りにセウ酸バナジルを用いた以外は、実施例 3 と同様に操作して所定の触媒を得たのち、1-ブテンの反応に供した。

その結果、反応が定常になる 3 時間後の 1-ブテンの転化率は 13% で、メチルエチルケトンの選択率は 96 モル% であった。

### 実施例 4

実施例 2 と同様に操作して得られた硫酸パラジウムおよび硫酸バナジルを含有する触媒 2.0 g を用い、オレフィンとしてシス-2-ブテンを用いて実施例 3 と同様の操作で酸化反応を行ったところ、反応が定常になる 3 時間後のシス-2-ブテンの転化率は 12% で、シス-2-ブテン基準のメチルエチルケトンの選択率は 96 モル% であった。

### 実施例 5

実施例 2 と同様に操作して得られた硫酸パラジウムおよび硫酸バナジルを含有する触媒 2.0 g を実施例 1 と同様の反応器に充填し、120℃で水蒸気、シクロヘキサセンガスおよび酸素をそれぞれ毎分 4 l ml、15 ml および 7 ml 通じた。反応が定常になる 3 時間後のシクロヘキサセンの転化率は 11% で、シクロヘキサセン基準のシクロヘキサノンの選択率は 95 モル% であった。